

10/51 66

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年12月24日 (24.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/106028 A1(51) 国際特許分類: B01J 35/04, B01D 53/86, B28B 11/12,
F01N 3/28, C04B 41/87, B01D 39/20, 46/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/07686

(22) 国際出願日: 2003年6月17日 (17.06.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-175372	2002年6月17日 (17.06.2002)	JP
特願2002-175374	2002年6月17日 (17.06.2002)	JP
特願2002-262088	2002年9月6日 (06.09.2002)	JP
特願2002-326852	2002年11月11日 (11.11.2002)	JP
特願2002-355022	2002年12月6日 (06.12.2002)	JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立金属株式会社 (HITACHI METALS, LTD.) [JP/JP]; 〒105-8614 東京都港区芝浦1丁目2-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 諏訪部 博久

(SUWABE, Hirohisa) [JP/JP]: 〒800-0233 福岡県北九州市小倉南区朽網西4丁目16-27 Fukuoka (JP). 大坪 靖彦 (OTSUBO, Yasuhiko) [JP/JP]: 〒802-0833 福岡県北九州市小倉南区上石田2丁目14-37 Fukuoka (JP). 木村 聡朗 (KIMURA, Toshiaki) [JP/JP]: 〒800-0393 福岡県京都郡苅田町長浜35丁目立金属株式会社九州工場内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 高石 橋馬 (TAKAISHI, Kitsuma); 〒162-0825 東京都新宿区神楽坂6丁目67 神楽坂FNビル5階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ (特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR)).

添付公開書類:

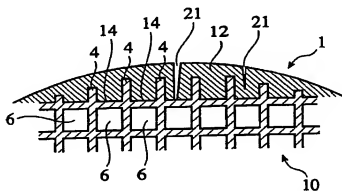
— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正審議の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CERAMIC HONEYCOMB STRUCTURE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND COAT MATERIAL FOR USE IN THE PRODUCTION

(54) 発明の名称: セラミックハニカム構造体及びその製造方法並びにその製造に用いるコート材



therefrom.

(57) Abstract: A ceramic honeycomb structure comprising a ceramic honeycomb main body, the ceramic honeycomb main body having circumferential axially extending recessed grooves and cell walls providing a multiplicity of flow holes inside the recessed grooves, and an outer peripheral wall layer covering the recessed grooves, wherein at least part of the outer peripheral wall layer and/or interstices of outer peripheral wall layer and recessed grooves is provided with a stress release zone. It is preferred that the thermal expansion coefficient of the outer peripheral wall layer be lower than the longitudinal thermal expansion coefficient of the cell walls. It is preferred that the outer peripheral wall layer be formed before or after firing of the ceramic honeycomb main body consisting of a ceramic honeycomb molding having the outer peripheral wall removed

(57) 要約: 外周の軸線方向凹溝と、凹溝の内側で多数の流通孔を形成するセル壁とを有するセラミックハニカム本体と、凹溝を覆う外周壁層とを有し、外周壁層及び又は外周壁層と凹溝との間の少なくとも一部に応力開放部を有するセラミックハニカム構造体。外周壁層の熱膨張係数はセル壁の径方向の熱膨張係数より小さいのが好ましい。セラミックハニカム成形体の外周壁を除去してなるセラミックハニカム本体の焼成前又は焼成後に外周壁層を形成するのが好ましい。

WO 03/106028 A1

明細書

セラミックハニカム構造体及びその製造方法
並びにその製造に用いるコート材

5 発明の分野

本発明は、外周壁層のハニカム本体からの剥離やクラックの発生が防止されたセラミックハニカム構造体及びその製造方法に関し、特に高温での熱衝撃を受けやすい排気ガス浄化用触媒コンバータや微粒子捕集用フィルタに使用してもクラックが発生せず、振動等に対しても欠け等が起こらない十分な機械的強度を有するセラミックハニカム構造体及びその製造方法に関する。

従来の技術

地域のみならず地球全体の環境を保全する観点から、ディーゼルエンジンの排気ガス中の黒鉛微粒子等の有害物質を除去するため、セラミックハニカム構造体を使用した排気ガス浄化用触媒コンバータや微粒子捕集用フィルタが使用されている。図1に示すように、ハニカム構造体1は外周壁3と多数のセル6を形成するセル壁4とを一体的に有する。ハニカム構造体1は、金属製収納容器（図示せず）の内周面とハニカム構造体1の外周壁3との間に配置された把持部材により強固に把持される。

ハニカム構造体1は従来以下の工程により製造されていた。コージエライト生成原料粉末、成形助剤、造孔剤及び水を混練して得られたセラミック坯土を押出成形し、外周壁3及びセル壁4が一体化されたハニカム構造を有する成形体を得る。この成形体を乾燥し、更に加熱により成形体中のバインダー等の成形助剤等を除去した後、焼成により所定の形状と強度を有し、微細な気孔を有する外周壁3及びセル壁4から一体的になるハニカム構造体1を得る。

しかしながら、例えば外径が150 mm以上で長さが150 mm以上のディーゼルエンジン用大型セラミックハニカム構造体や、セル壁4の厚さが0.2 mm以下の薄型ハニカム構造体を製造する場合、成形体は重すぎたり強度不足であったりするために自重を支えきれず、外周壁3近傍のセル壁4が潰れ

たり変形したりするという問題があった。

この問題を解決する方法として、日本国特許第 2,604,876 号は、コー
ジェライト原料と成形助剤及び／又は造孔剤とを混練し、得られたセラミック
坯土を押出成形、乾燥及び焼成してハニカム構造を有する焼成体とした後、こ
5 のハニカム構造を有する焼成体の外周壁 3 とその近傍のセル壁を研削加工によ
り除去し、露出したセル壁上にコート材を塗布後、乾燥及び硬化させて外周壁
層を形成する方法を開示している。この方法においては、ハニカム構造を有す
る焼成体の外周壁 3 とその近傍のセル壁 4 を研削加工により除去するので、外
10 周壁 3 及びその近傍の変形したセルを除くことができる。ハニカム構造を有す
る焼成体の真円度が低くても、研削加工により真円度を高めた後に外周壁層を
形成するので、寸法精度を向上させることもできる。セラミックファイバー及
び無機バインダーを含有するコート材を使用すれば、高強度の外周壁層を形成
することができる。

また外周壁層の耐剥離性を改善したセラミックハニカム構造体として、
15 日本国特許第 2,613,729 号は、外周壁層がコージェライト粒子及び／又はセラ
ミックファイバーと、コロイダルシリカ又はコロイダルアルミナからなる非晶
質酸化物マトリックスとからなるセラミックハニカム構造体を開示している。

セラミックハニカム構造体 1 の構造の一例は図 2 及び図 3 に示す通り
である。セラミックハニカム本体 10 は、セル壁 4 で仕切られた多数のセル 6
20 と、セラミックハニカム本体 10 の最外周に形成された軸線方向凹溝 14 とを有
し、凹溝 14 にコート材を塗布して外周壁層 12 を設けることにより、使用中に
外周壁層 12 が剥離するのを防止するとともに、ハニカム構造体 1 の熱衝撃強
度の低下も抑制する。

しかしながら、日本国特許第 2604876 号及び日本国特許第 2613729
25 号に記載のセラミックハニカム構造体を排気ガス浄化用の触媒コンバータや微
粒子捕集用フィルタとして使用したとき、以下の問題があることが分かった。

セラミックハニカム構造体を触媒担体及び微粒子捕集用フィルタとし
て用いる場合、セラミックハニカム構造体は金属製容器内に支持部材を介して
強固に把持される。セラミックハニカム構造体の多数の流通孔内を高温の排気

ガスが流通するので、特に始動時に局所的に急激な温度上昇が生じ、セラミックハニカム本体中心部と外周壁層との間の温度差によりセラミックハニカム構造体中に熱応力が発生し、外周壁層でクラックが発生することがあった。また微粒子捕集用フィルタとして用いる場合、フィルタ上に堆積した微粒子を燃焼させる再生処理中の熱により、特に微粒子の堆積が多いハニカム構造体の中心部付近で局所的に温度が上昇し、やはり熱応力により外周壁層にクラックが発生することがあった。

外周壁層にクラックが発生し、このクラックがセル壁にまで進展すると、セル壁が脱落して排気ガスの浄化性能が低下したり、入口側と出口側の流路が連通して微粒子の捕集率が低下する。

外径が 150 mm 以上で長さが 150 mm 以上の大型ハニカム構造体や、セル壁の厚さが 0.15 mm 以下の薄壁ハニカム構造体を製造する場合、押出成形体は外周壁近傍のセルに潰れや変形等の不具合を有することが多く、その結果成形及び乾燥に伴う残留応力を有する。このような不具合を持ったまま焼成を行うと、不具合箇所から残留応力を開放しようとしてクラックが進展し、焼成体全体に広がる恐れがある。このクラックは、焼成体の外周壁及びその近傍のセル壁を除去しても完全に除去できないことがあり、製造歩留まりが低下する。

またセラミックハニカム焼成体は硬くが脆いので、図 4 に示すように、凹溝 14 を構成する最外周のセル壁 4 にカケ 4a が生じ易く、セル壁 4 の一部が欠損した不完全な凹溝 14a ができ易い。外周の凹溝 14 はセル壁 4 との接触面積が小さいため、ハニカム構造体 1 のアイソスタティック強度の低下や、外周壁層 12 の剥離が起りやすい。このようなハニカム構造体を触媒コンバータや微粒子捕集用フィルタとして使用すると、エンジン振動や路面振動により、外周壁層がハニカム構造体から剥離し、収納容器内で適切な把持力が確保されなくなるため、ハニカム構造体が収納容器内で動き、ハニカム構造体が破損することがある。

日本国特許第 2604876 号では、セラミックハニカム焼成体の外周壁を除去するために、周速 750~2100 m/分で高速回転する砥石を用い、0.7~0.9

mm/分の加工速度で研削加工を行っている。しかし、ハニカム構造体のセル壁を研削加工する場合、加工工具が断続的に衝突する断続加工となるので、送りや切り込み等の加工量を小さく押さえざるを得ず、加工時間が長くなる。また焼成体は硬くて脆いため、研削砥石としてダイヤモンド砥石のような高価な

5 砥石を使う必要があった。

また上記従来技術においては、コージュライトからなるハニカム本体の外周面にコージュライト粒子及び無機バインダーからなるコート材を塗布して外周壁層を形成しているため、外周壁層の方がハニカム本体より熱膨張係数が大きく、外周壁層の乾燥及び焼成後に外周壁層に引張応力が残留し、セル壁には圧縮応力が残留する。外周壁層の方がハニカム本体より熱膨張係数が大きくなる理由は、原料中のカオリン粒子（六角板状結晶）が押出成形用口金の狭いスリットを通過することによりスリット面内（壁内）に配向し、焼成によりカオリンの配向方向に対して直角に六角柱状のコージュライト結晶が配向するため、セル壁の熱膨張係数が小さくなるのに対して、外周壁層はランダムに配向されたコージュライト粒子及び熱膨張係数が大きい無機バインダーからなるためである。

容器に収納するためにハニカム構造体を把持したときにも、外周壁層に引張応力が発生することがある。外周壁層に引張応力が作用した状態でハニカム構造体の中心部の温度が急上昇すると、セル壁と外周壁層の温度差により、外周壁層内の引張応力が増大し、外周壁層にクラックが発生しやすくなる。

発明の目的

従って、本発明の目的は、熱衝撃によるクラックがセル壁に進展しにくく、優れた耐熱衝撃性及び信頼性を有するセラミックハニカム構造体を提供することである。

本発明のもう1つの目的は、排気ガス浄化用の触媒コンバータや微粒子捕集用フィルタとして使用した場合に熱応力に伴うクラックが発生しにくいセラミックハニカム構造体を提供することである。

本発明のさらにもう1つの目的は、外周壁層とハニカム本体とが剥離

し難く、優れたアイソスタティック強度を有し、かつ効率良く製造できるセラミックハニカム構造体を提供することである。

本発明のさらにもう1つの目的は、かかるセラミックハニカム構造体を製造する方法を提供することである。

5

発明の開示

本発明の第一のセラミックハニカム構造体は、外周の軸線方向凹溝と、前記凹溝の内側で多数の流通孔を形成するセル壁とを有するセラミックハニカム本体と、前記凹溝を覆う外周壁層とを有し、前記外周壁層及び／又は前記外周壁層と前記凹溝との間の少なくとも一部に応力開放部を有することを特徴とする。

前記応力開放部は外面に開口するように前記外周壁層に形成された空隙部であるか、前記外周壁層と前記凹溝の間に形成された空隙部であるのが好ましい。外周壁層に形成された空隙部の場合、空隙部の合計長さはセラミックハニカム構造体全長の1倍以上であるのが好ましく、また空隙部はスリット状であるのが好ましく、外周壁層のひび割れからなるのがより好ましい。一方、外周壁層と前記凹溝の間に形成された空隙部の場合、前記空隙部を有する凹溝の数は全凹溝の5%以上であるのが好ましい。

本発明の第二のセラミックハニカム構造体は、外周の軸線方向凹溝と、前記凹溝の内側で多数の流通孔を形成するセル壁とを有するセラミックハニカム本体と、前記凹溝を覆う外周壁層とを有し、前記外周壁層の熱膨張係数が前記セル壁の径方向の熱膨張係数より小さいことを特徴とする。第二のセラミックハニカム構造体は第一のセラミックハニカム構造体の特徴を兼ね備しても良い。

第一及び第二のセラミックハニカム構造体では、前記セラミックハニカム本体はセラミック坯土の押出成形、乾燥及び焼成により形成され、その外周壁は焼成前又は焼成後に除去されているのが好ましい。

本発明の第三のセラミックハニカム構造体は、外周の軸線方向凹溝と、前記凹溝の内側で多数の流通孔を形成するセル壁とを有するセラミックハニカム本体と、前記凹溝を覆う外周壁層とを有し、前記セラミックハニカム本体は

焼成前に外周壁が除去されていることを特徴とする。

本発明の第四のセラミックハニカム構造体は、外周の軸線方向凹溝と、前記凹溝の内側で多数の流通孔を形成するセル壁とを有するセラミックハニカム本体と、前記凹溝を覆う外周壁層とを有し、外周壁層は非晶質シリカ粒子及び非晶質酸化物マトリックスを含有する混合物からなる。

非晶質酸化物マトリックスはコロイダルシリカ及び／又はコロイダルアルミナからなるのが好ましい。外周壁層は 100 質量部の非晶質シリカ粒子及び 2～35 質量部の非晶質酸化物マトリックスを含有する組成を有するのがより好ましい。

前記セラミックハニカム本体の焼成前又は焼成後に、前記外周壁層を形成するのが好ましい。焼成前に外周壁層を形成する場合、外周壁層とセラミックハニカム本体との組成が同じか非常に近似しているのが好ましい。

本発明の好ましい実施態様では、セラミックハニカム構造体は 1.5 MPa 以上のアイソスタティック強度を有する。セラミックハニカム構造体のセル壁は 50～80%の気孔率及び 10～50 μm の平均気孔径を有するのが好ましい。

外周の軸線方向凹溝と、前記凹溝の内側で多数の流通孔を形成するセル壁とを有するセラミックハニカム本体と、前記凹溝を覆う外周壁層とを有するセラミックハニカム構造体を製造する本発明の方法は、セラミック坯土の押出成形及び乾燥によりセラミックハニカム成形体を作製した後、前記セラミックハニカム成形体の外周壁を除去してセラミックハニカム本体を作製し、前記セラミックハニカム本体の焼成前又は焼成後に前記セラミックハニカム本体に前記外周壁層を形成することを特徴とする。

一方の開口端部が当接するように前記セラミックハニカム成形体を焼成台上に載置した状態で前記成形体を焼成し、次いで前記焼成台に近接した成形体部分を切断するのが好ましい。また焼成による寸法変化の予測値に従って、前記焼成台に近接する成形体部分における前記外周壁を除去しても良い。

セラミックハニカム構造体の外周壁層を形成するための本発明のコート材は、固形分基準で 100 質量部の非晶質シリカ粒子及び 2～35 質量部のコロイダルシリカ及び／又はコロイダルアルミナを含有することを特徴とする。こ

のコート材は、焼成したセラミックハニカム本体に塗布し、再度焼成して外周壁層とするのが好ましい。

図面の簡単な説明

- 5 図 1(a) は従来のセラミックハニカム構造体を示す斜視図であり、
図 1(b) は本発明のセラミックハニカム構造体を示す部分破断斜視図であり、
図 2 は本発明に用いるセラミックハニカム本体の一例を示す部分断面図であり、
図 3 は図 2 のセラミックハニカム本体の凹溝を外周壁層が空隙なく覆う構成
10 を有するセラミックハニカム構造体を示す部分断面図であり、
図 4 は外周壁の除去後にセル壁の一部が欠けた従来のセラミックハニカム本体を示す部分断面図であり、
図 5 は図 2 のセラミックハニカム本体の凹溝を覆う外周壁層に空隙部がある状態を示す部分断面図であり、
15 図 6 は本発明のセラミックハニカム構造体の外周壁層表面に表れたひび割れ状の空隙部を示す走査型顕微鏡写真であり、
図 7(a) は本発明のセラミックハニカム構造体の外周壁層に軸線方向に延びる空隙部の一例を示す斜視図であり、
図 7(b) は本発明のセラミックハニカム構造体の外周壁層に軸線方向に延び
20 る空隙部の他の例を示す斜視図であり、
図 7(c) は本発明のセラミックハニカム構造体の外周壁層に軸線方向に延びる空隙部のさらに他の例を示す斜視図であり、
図 7(d) は本発明のセラミックハニカム構造体の外周壁層に軸線方向及び円周方向に延びる空隙部のさらに他の例を示す斜視図であり、
25 図 7(e) は本発明のセラミックハニカム構造体の軸線方向及び円周方向に延びる空隙部のさらに他の例を示す斜視図であり、
図 7(f) は本発明のセラミックハニカム構造体に亀甲状に延びる空隙部のさらに他の例を示す斜視図であり、
図 8 は外周壁層と凹溝との間に空隙部を有するセラミックハニカム構造体を

示す部分断面図であり、

図 9 は図 8 の空隙部を示す部分拡大断面図であり、

図 10(a) は外周壁を除去したハニカム成形体を焼成台上に載置した状態を示す斜視図であり、

5 図 10(b) は図 10(a)のハニカム成形体を焼成した後の状態を示す斜視図であり、

図 10(c) は図 10(b)のハニカム焼成体から焼成台に近接する大径部を切除する様子を示す斜視図であり、

10 図 11(a) は焼成台に近接する部分を縮径したハニカム成形体を焼成台上に載置した状態を示す斜視図であり、

図 11(b) は図 11(a)のハニカム成形体から得られた焼成体を示す斜視図であり、

図 12(a) はハニカム本体に外周壁層を形成するためにハニカム本体の両端に挟持部材を固定した状態を示す側面図であり、

15 図 12(b) は図 12(a) のハニカム本体に外周壁層を形成した状態を示す部分破断側面図であり、

図 13(a) は本発明のセラミックハニカム構造体の製造方法の一例を示す図であり、

20 図 13(b) は本発明のセラミックハニカム構造体の製造方法の他の例を示す図である。

好ましい実施態様の説明

[1] 第一の実施態様

25 第一の実施態様によるセラミックハニカム構造体は、外周の軸線方向凹溝と、前記凹溝の内側で多数の流通孔を形成するセル壁とを有するセラミックハニカム本体と、凹溝を覆う外周壁層とを有し、外周壁層及び／又は外周壁層と凹溝との間の少なくとも一部に応力開放部を有することを特徴とする。応力開放部を有することにより、ハニカム構造体の耐熱衝撃性は大幅に向上する。すなわち、セラミックハニカム構造体が排気ガスにより急熱されたときに外周

壁層が受ける熱衝撃は応力開放部により開放され、外周壁層にクラックが発生しにくだけでなく、クラックが発生してもセル壁にまで進展しない。その結果、セル壁の脱落が防止され、排気ガスの浄化性能や微粒子の捕集率が低下することはない。外周壁層及び外周壁層と凹溝との間の両方に応力開放部があると、熱衝撃応力を開放する効果が大きくなる。

外周壁層に形成された応力開放部の一例は、図 5 に示すように、外面に開口するように外周壁層 12 に形成された空隙部 21 である。空隙部 21 はスリット状であるのが好ましく、例えば図 7 に示すようにひび割れ状である。細長いスリット状空隙部 21 の形状は、例えば開口幅が 2 μm 以上で、長さが 100 μm 以上であるのが好ましい。空隙部 21 の底部は、外周壁層 12 内であっても、凹溝 14 の底まで到達していても良い。排気ガスにより急熱されると空隙部 21 の開口部が拡大し、外周壁層 12 に作用する熱衝撃応力は開放される。空隙部 21 はサイズの外周壁層 12 の気孔とは区別されるものである。図 6 は外周壁層 12 の表面に見えるひび割れ状の空隙部 21 を示す走査型電子顕微鏡写真である。

空隙部 21 の形状は限定的ではなく、例えば図 7(a)~(f) に示すものが挙げられる。図 7(a)~(c) は空隙部 21 が軸線方向に延びている場合を示し、図 7(d) 及び(e) は空隙部 21 が軸線方向及び円周方向に延びている場合を示し、図 7(f) は空隙部 21 が亀甲状に存在する場合を示す。

1 つのハニカム構造体 1 中の空隙部 21 の合計長さはセラミックハニカム構造体 1 の全長の 1 倍以上であるのが好ましい。空隙部 21 が多数存在すれば、熱衝撃応力を開放する効果は大きい、空隙部 21 の合計長さがハニカム構造体全長の少なくとも 1 倍あれば、ハニカム構造体 1 の外周壁層 12 に発生する熱衝撃応力の円周方向成分をハニカム構造体の全長にわたって開放することができる。例えば、図 7(a) の例では、空隙部 21 の合計長さはセラミックハニカム構造体 1 の全長のほぼ 1 倍であり、図 7(c) の例では、複数の空隙部 21 の合計長さがセラミックハニカム構造体 1 の全長の 1 倍より少し大きい。空隙部 21 の合計長さがハニカム構造体 1 の全長の 3 倍以上であれば、熱衝撃応力を開放する効果がより大きくなる。

外周壁層 12 と凹溝 14 との間に形成された応力開放部として、例えば図 8 及び図 9 に示すように、外周壁層 12 と凹溝 14 との間の空隙部 22 が挙げられる。図 8 に示すように、空隙部 22 は凹溝 14 の隅に外周壁層 12 が充填されずに形成された空間である。図 9 に示すように空隙部なしに凹溝の隅まで外周壁層 12 が充填されているハニカム構造体に比べて、外周壁層 12 と凹溝 14 との間に空隙部 22 が形成されたハニカム構造体の方が、排気ガスにより急熱された場合に発生する外周壁層 12 内の熱衝撃応力が緩和されやすいだけでなく、外周壁層 12 にクラックが発生しても、それがセル壁 4 に進展しにくい。また空隙部 22 の存在により外周壁層 12 とセル壁 4 と接触面積が小さいので、両者の熱膨張係数差により生じる残留応力を低減でき、熱衝撃によるクラックが発生しにくくなる。

空隙部 22 を有する凹溝 14 の数が多くなるほど熱衝撃応力は開放されやすくなるので、空隙部 22 を有する凹溝 14 の数は全凹溝 14 の 5%以上であるのが好ましく、20~90%であるのがより好ましい。

図 9 に示すように、空隙部 22 が形成された凹溝 14 とは、外周壁層 12 と凹溝 14 が接触している部分の合計長さ $T_1+T_4+T_6$ が凹溝 14 の長さ $T_1+T_2+T_3+T_4+T_5+T_6+T_7$ に対して 95%以下である凹溝 14 をいう。外周壁層 12 と凹溝 14 の間に形成された空隙部 22 がハニカム構造体 1 の軸線方向に連続的に形成されていると、ハニカム構造体 1 全体に発生する熱衝撃応力を開放できるので好ましい。ただし、空隙部 22 は軸線方向全長にわたって均一である必要はない。

外径が 150 mm 以上で全長が 150 mm 以上の大型ハニカム構造体 1 の場合、中心部と表層部との温度差が大きいため、熱衝撃によるクラックがセル壁 4 に進展しやすい。そのため、応力開放部を設けることにより、セラミックハニカム構造体の耐熱衝撃性は顕著に改善される。

外周壁層 12 に空隙部 21 を有するセラミックハニカム構造体を製造する方法の一例は、セラミックハニカム成形体又は焼成体の外周壁 3 及びその近傍のセル壁 4 を除去した後、露出した軸線方向凹溝 14 をセラミック骨材及び無機バインダーからなるコート材で覆い、乾燥炉（例えば 70°C 以上）に投入

して、コート材を急速に乾燥することからなる。コート材中の水分を急速に蒸発させることにより、外周壁層 12 の表面に開口するひび割れ状の空隙部 21 を形成することができる。空隙部 21 が発生するのは急速乾燥によりコート材の表面と内部の水分量に差が生じ、表面と内部の乾燥収縮量の差が発生するからである。コート材は、上記外周壁層 12 を構成する材料と同様に適宜選択すれば良く、コート材中のセラミック骨材、無機バインダーや有機バインダーの種類や添加量、水分量、又は乾燥炉の温度等を調整することにより、空隙部 21 の割合、開口幅及び形状を変化させることができる。無機バインダーの添加量や水分量を増加させると空隙部 21 は発生し易くなる。コート材の乾燥後に必要に応じてコート材の焼成を行っても良い。

外周壁層 12 と凹溝 14 の間に空隙部 22 を有するセラミックハニカム構造体 1 を製造するには、セラミックハニカム構造の成形体又は焼成体の外周壁 3 とその近傍のセル壁 4 を除去した後、露出した軸線方向凹溝 14 を 20,000 cP 以上の粘度を有するコート材で覆い、乾燥させる。必要に応じて、コート材の塗布の前又は後に焼成してもよい。日本国特許第 2,604,876 号に記載の方法のように、10,000～20,000 cP の粘度を有するコート材を塗布すると、図 3 に示すように凹溝 14 の隅までコート材が充填され易いが、コート材の粘度を 20,000 cP 以上の高粘度とすると、図 8 及び図 9 に示すように凹溝 14 の隅にコート材が充填されにくいいため、外周壁層 12 と凹溝 14 との間に空隙部 22 が設けられたセラミックハニカム構造体 1 が得られる。骨材、無機バインダーや有機バインダーの種類や添加量、水分量等を調整することにより、コート材の粘度を 20,000 cP 以上の高粘度にすることができる。コート材の乾燥後、必要に応じてコート材を焼成してもよい。

[2] 第二の実施態様

第二の実施態様のセラミックハニカム構造体は、外周の軸線方向凹溝と、前記凹溝の内側で多数の流通孔を形成するセル壁とを有するセラミックハニカム本体と、前記凹溝を覆う外周壁層とを有し、外周壁層の熱膨張係数がセル壁の径方向の熱膨張係数より小さいことを特徴とする。セル壁の熱膨張係数より小さい熱膨張係数を有するコート材により形成した外周壁層を乾燥又は焼

成後に室温に戻すと、セル壁と外周壁層の熱膨張係数差により、外周壁層に圧縮応力が残留し、セル壁に引張応力が残留する。そのため、特に始動時にセラミックハニカム構造体の中心部が外周壁層より高温になっても、外周壁層に圧縮応力があるので、外周壁層にクラックが発生するのを防止することができる。

- 5 セル壁の径方向の熱膨張係数に比べて外周壁層の熱膨張係数が $0.1 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上小さいのが好ましい。コージュライトハニカム構造体の場合、セル壁の径方向の熱膨張係数は約 $10.1 \sim 20.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であるため、外周壁層の熱膨張係数が約 $10.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であれば、通常の使用時に発生するハニカム構造体の外周壁層と中心部との温度差による熱膨張量の違いに伴う外周壁層
- 10 のクラックを防止することができる。外周壁層の熱膨張係数は、セル壁の径方向の熱膨張係数より $1.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上小さく $9.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であるのがより好ましく、 $2.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上小さく $8.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であるのが更に好ましい。

- $10.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下と極めて低い熱膨張係数を有する非晶質シリカ粒子と、非晶質シリカ粒子との接合性に優れた高強度の非晶質酸化物マトリックスとを含有するコート材を使用すれば、セル壁より熱膨張係数が小さい外周壁層が得られる。また非晶質シリカ粒子からなる骨材は、日本国特許第 2,604,876 号及び日本国特許第 2,613,729 号に記載されているコージュライト骨材より硬度が高いため、外周壁層の硬度を高めることができる。

- 20 外周壁層のセラミックス粒子（骨材）は全て非晶質シリカ粒子である必要はなく、50 質量%以上が非晶質シリカ粒子であれば低熱膨張係数の外周壁層が得られる。更に非晶質シリカ粒子の平均粒径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であると、強度及び耐熱衝撃性に優れた外周壁層が得られる。非晶質シリカ粒子の平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 未満であると、非晶質シリカ粒子を結合するための非晶質酸化物マト
- 25 リックスが多量に必要なため、外周壁層の耐熱衝撃性が低すぎる。また非晶質シリカ粒子の平均粒径が $100 \mu\text{m}$ を超えると、外周壁層の強度が低下する。より好ましいシリカ粒子の平均粒径は $5 \sim 40 \mu\text{m}$ である。

 非晶質シリカ粒子の形状は球形に近いほど好ましい。例えば、非晶質シリカ粒子のアスペクト比（長径／短径の比）が 20 以下であると、非晶質シ

リカ粒子の表面積が小さいので、非晶質シリカ粒子を結合するための非晶質酸化物マトリックスの量を少なくすることができ、耐熱衝撃性に優れた外周壁層を得ることができる。非晶質シリカ粒子のアスペクト比は 10 以下であるのが好ましく、5 以下であるのがより好ましい。

- 5 コージェライトからなるハニカム構造体を製造する場合、コージェライト生成原料のセラミック坯土を押し成形して、セル壁と外周壁が一体的なハニカム構造の成形体を得た後、焼成を行う。しかし、外周壁とセル壁が一体的な押出成形体では、外周壁はセル壁より厚くなり、外周壁におけるコージェライト結晶の配向度がセル壁より低くなるため、外周壁の熱膨張係数は、セル壁の熱膨張係数以上になる。このため、セル壁と一体的な外周壁を機械加工により完全に除去した後に、セル壁より小さい熱膨張係数を有する外周壁層を形成するのが好ましい。

- 10 ハニカム本体の外側面に露出する軸線方向凹溝にコート材を塗布して外周壁層を設けることにより、ハニカム本体と外周壁層を強固に接合できるだけでなく、外周壁の変形したセル壁を除くことによりハニカム構造体の機械的強度を高くすることもできる。また焼成したハニカム構造体全体の真円度が低い場合にも、外周壁の研削加工により真円度を高めた後に外周壁層を形成するので、寸法精度が向上する。

- 20 外周壁の除去を行うのは、ハニカム成形体の状態及び焼成体の状態のいずれでもよいが、加工コストを低減する観点からは乾燥したハニカム成形体に対して行うのが好ましく、寸法精度を確保する観点からは焼成体に対して行うのが好ましい。非晶質シリカ粒子及び非晶質セラミックスマトリックスを含有するコート材の場合、セラミックハニカム本体を構成するセラミック（コージェライト等）より融点が低いので、外周壁を除去したハニカム本体を焼成した後にコート材を塗布し、乾燥及び焼成を行うのが好ましい。これにより、凹溝に強固に固着し、セル壁より熱膨張係数が小さいために耐熱衝撃性に優れた外周壁層が形成される。

25 外周壁層用コート材は非晶質シリカ粒子 100 質量部に対して、2~35 質量部の非晶質酸化物マトリックスを含有するのが好ましい。非晶質酸化物マ

トリックスが2質量部未満では、非晶質シリカ粒子を強固に結合できない。また非晶質酸化物マトリックスが35質量部を超えると、乾燥又は焼成時、あるいは熱衝撃により外周壁層にクラックが入りやすい。コロイダルシリカ及び／又はコロイダルアルミナからなる酸化物コロイドは塗布性の向上効果が大きい
5 ため、非晶質セラミックスマトリックスに好適である。外周壁層用コート材はセラミックファイバー、セメント等を含有しても良く、更に有機バインダー等を含有しても良い。

非晶質シリカ粒子とコロイダルシリカ及び／又はコロイダルアルミナからなる非晶質酸化物マトリックスにより形成された外周壁層は、 SiO_2 を70
10 質量%以上含有しているのが好ましく、 Al_2O_3 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 等を適量含んでも良い。好ましい SiO_2 の含有量は80質量%以上であり、更に好ましい SiO_2 の含有量は90質量%以上である。

コージュライトハニカム成形体又は焼成体の外周壁を機械加工により除去した後に、100質量部の非晶質シリカ粒子及び2~35質量部（固形分基
15 準）の非晶質酸化物マトリックス（好ましくはコロイダルシリカ及び／又はコロイダルアルミナ）を含有するコート材からなる外周壁層を形成することにより、大きな熱衝撃の加わる排気ガス浄化用の触媒コンバータや微粒子捕集用フィルタに用いても、外周壁層にクラックが発生しにくく、ハンドリング時にも外周壁層にクラックの発生しにくいセラミックハニカム構造体が得られる。
20 コート材は、上記基本成分の他にセラミックファイバー、セメント等を含有しても良く、更に有機バインダー等を含有しても良い。更に外周壁層を形成した後に、コロイダルシリカ及び／又はコロイダルアルミナ等の酸化物コロイドを外周壁層の表面に塗布してもよい。

[3] 第三の実施態様

25 第三の実施態様では、ハニカム成形体の外周壁及びその近傍のセル壁を焼成前に除去する。焼成後では外周壁及びセル壁は高硬度であるので、外周壁及びその近傍のセル壁を切削により除去しようとすると、セル壁に欠けが発生しやすいだけでなく、切削加工に時間がかかる。これに対して、焼成前では外周壁及びセル壁の硬度は低く切削加工しやすいので、外周壁及びその近傍

のセル壁の切削により除去をセル壁の欠けなしに短時間で行うことができる。

ハニカム構造を有する乾燥した成形体から外周壁 3 を除去する場合、焼成体の外周壁 3 を除去する際に発生するセル壁 4 の欠け 4a の問題が生じ難く、セル壁 4 と外周壁層 12 との接触面積が十分確保できる。さらに乾燥した成形体の段階で外周壁 3 を除去する場合、切削加工が可能なため、加工時間を短縮できる。またダイヤモンド砥石でなく、超硬バイト等の切削工具を使用できるので、加工コストを低減できる。

乾燥後のセラミックハニカム成形体の外周壁 3 を除去した後、焼成の前又は後に凹溝 14 にコート材を塗布し [図 13(a) 及び(b) 参照]、乾燥及び焼成すると、凹溝 14 と一体化した外周壁層 12 が形成される。この外周壁層 12 はハニカム本体 10 から剥離しにくいので、ハニカム構造体は優れたアイソスタティック強度を有する。

なお本明細書で単に「外周壁」という場合、特に断らなければハニカム成形体又は焼成体の外周壁のみならずその近傍のセル壁を含むものと理解されたい。外周壁 12 の近傍のセル壁 4 も除去する場合、少なくとも外周から 2 セル分以上除去するのが好ましく、3 から 4 セル分除去するのがより好ましい。

乾燥したセラミックハニカム成形体の外周壁を除去した後には焼成し、ついで露出した外周面を仕上げ加工した後、外周壁層 12 を形成しても良い。またセラミックハニカム成形体の外周壁 3 を除去した後には外周壁層 12 を形成し、さらに用途に応じて外周壁層 12 の外周面を加工しても良い。

凹溝 14 にコート材を塗布後焼成すると、焼成に伴う両者の寸法変化を同一にして、焼成によるクラックを防ぐとともに両者の一体化を図ることができ、セル壁 4 と外周壁層 12 との接着強度を大きくできるため、特に好ましい。

図 10 に示すように、セラミックハニカム成形体 41 を焼成する際、セラミックハニカム成形体 41 の軸線方向一端が当接するように焼成台 40 に載せ、焼成後に焼成台 04 に接するセラミックハニカム本体 42 の大径部 44 を切除すると、外径が均一なハニカム本体 43 が得られ、もってハニカム構造体の外周壁層の厚さを均一化できる。

一般にセラミックスの焼成反応が進む過程で寸法減少が起こる。寸法減少がハニカム構造体の全体に亘って一緒に起こる場合は問題ないが、ディーゼルエンジンの排気ガス浄化用の大型セラミックハニカム構造体（例えば外径 150 mm 以上、長さ 150 mm 以上）の場合、材質にもよるが、セラミックスハニカム構造体の各所で寸法減少の程度が異なる。例えば、焼成台と当接するハニカム成形体の開口端部は焼成台により拘束されるため、寸法減少が少ない。

図 10(a) に示すように乾燥した成形体 41 は均一な外径を有するが、図 10(b) に示すように焼成台 40 に当接する開口端部 44 は焼成台 40 による拘束を受けて、焼成による縮径が他の部分より小さく、真円度が悪くなる。また図 12(a) に示すように、外径が均一でないセラミックハニカム焼成体の両端を、目標外径を有する一対の円盤 51, 51 で挟み、セラミックハニカム焼成体の外周凹溝 14 にコート材を塗布して、円盤 51, 51 と同じ外径の外周壁層 12 を形成すると、外周壁層 12 の厚さが不均一となり、外周壁層 12 の厚い部分では熱衝撃による亀裂が発生し易い。したがって、図 10(c) に示すように外径が大きな開口端部 44 を除去して、セラミックハニカム焼成体 43 の外径の均一化を図るのが好ましい。

また焼成による縮径の予測値に従って、外周壁を除去することにより、ハニカム構造体の外周壁層の厚さを均一化することもできる。例えば、図 10(a) に示す成形体から図 10(b) に示す焼成体を得るときのハニカム構造体の各部の寸法変化率を求め、これに基づいて成形体 45 を図 11(a) に示す形状（焼成台 40 との当接部 47 が縮径している）に加工すると、図 11(b) に示すように寸法精度の良好な焼成体 46 を得ることが可能になる。この焼成体を用いると、図 12 に示す円盤 51, 51 を用いて均一な厚さを有する外周壁層 12 を形成することができる。

ハニカム構造体の断面形状が長手方向で異なるような場合、例えば断面円形状の成形体がほぼ断面楕円状の焼成体になる場合でも、三次元測定器で求めた成形体から焼成体になる際の寸法変化率に基づいて、セラミック成形体の外周壁の切削程度を決定し、これに基づいて三次元加工機等により成形体を加工できる。

上記第一〜第三のセラミックハニカム構造体のいずれにおいても、セル壁 4 の気孔率は 50〜80%であるのが好ましい。セル壁 4 の気孔率が 50%以上であると、外周壁層 12 を構成する材料がセル壁 4 中の気孔に入り込みやすく、いわゆるアンカー効果が大きい。アンカー効果により、外周壁層 12 と凹溝 14 は一体化されて、ハニカム構造体 1 の機械的強度が大きくなる。しかし気孔率が 80%を超えると、セル壁 4 の強度（従ってハニカム構造体 1 のアイソスタティック強度等の機械的強度）が低くなりすぎる。アイソスタティック強度等の機械的強度が低下すると、触媒担体や微粒子捕集フィルタとして使用した際に、エンジンの振動や、路面振動等の機械的応力によりハニカム構造体 1 が破損しやすい。

セル壁 4 の平均気孔径は 10〜50 μm であるのが好ましい。平均気孔径が 10 μm 以上であると、外周壁層 12 を構成する材料がセル壁 4 中の気孔に入り込みやすく、いわゆるアンカー効果が大きい。しかし平均気孔径が 50 μm を超えると、セル壁 4 の強度が低下するので好ましくない。

セル壁 4 が気孔率及び平均気孔径の上記条件を満たすと、外周壁層 12 と凹溝 14 とが強固に固着されるために、日本国特許第 2604876 号及び日本国特許第 2613729 号に記載のセラミックハニカム構造体では耐熱衝撃性が低い、応力開放部を有するセラミックハニカム構造体 1 では耐熱衝撃性の低下が抑制される。ハニカム構造体 1 のセル壁 4 の機械的強度の低下を防ぐためには、気孔率及び平均気孔径を調整するとともに、粗大な気孔への応力集中を減らすためにセル壁 4 の気孔をほぼ断面円形状にするのが好ましい。

本発明のセラミックハニカム構造体を主に自動車エンジンの排気ガス浄化用触媒の担体、又はディーゼルエンジンの排気ガス中の微粒子を除去するフィルタとして使用するため、少なくともセラミックハニカム本体には耐熱性に優れたセラミック材料を使用するのが好ましく、特にコージュライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、炭化珪素及び LAS からなる群から選ばれた少なくとも 1 種のセラミック材料を用いるのが好ましい。中でもコージュライトは、安価で耐熱性及び耐化学性に優れ、低熱膨張率であるので、最も好ましい。

応力開放部を有するセラミックハニカム構造体の場合、耐熱衝撃性が

改善されているので、凹溝 14 及び外周壁層 12 の熱膨張係数を必ずしも一致させる必要はない。この場合、外周壁層 12 を例えばコージュライト、シリカ、アルミナ、ムライト、炭化珪素、窒化珪素等の耐熱性セラミックス骨材に、無機バインダー、及び必要に応じてセラミックファイバー、有機バインダー、セメント等を添加したコート材により形成しても良い。

セラミックハニカム構造体 1 のセル壁 4 の厚さは 0.1~0.5 mm であるのが好ましい。特に外径が 150 mm を超える大型のハニカム構造体の場合、セル壁 4 の厚さが 0.1 mm 未満であるとセル壁 4 の強度が不足する。一方、セル壁 4 の厚さが 0.5 mm を超えると、セル壁 4 の排気ガス通過抵抗（圧力損失）が大きくなる。セル壁 4 のより好ましい厚さは 0.2~0.4 mm である。

セル壁 4 のピッチは 1.3 mm 以上であるのが好ましい。ピッチが 1.3 mm 未満であると、ハニカム構造体 1 におけるセルの開口面積が小さすぎるので、ハニカム構造体 1 の圧力損失が大きく、エンジンの出力低下につながる。

またセラミックハニカム本体 10 のアイソスタティック強度が 1.0 MPa 以上であれば、外周壁層 12 とハニカム本体 10 とが剥離し難く、収納容器（図示せず）内で適切な把持力が確保され、ハニカム構造体 1 が収納容器内で動いて破損することが少ない。セラミックハニカム本体 10 のアイソスタティック強度は 1.5 MPa 以上であるのがより好ましい。

本発明を以下の例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。以下の例及び比較例において使用した材料の化学組成は表 1 に示す通りである。

表 1

成分	化学組成（質量%）							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
非晶質シリカ粒子 A	≥99.5	0.08	-	0.003	0.002	-	0.001	-
非晶質シリカ粒子 B	≥99.5	0.02	-	0.004	0.002	-	0.002	-

石英	99.6	0.1	0.05	0.05	0.03	0.02	0.03	0.02
コーゼライト 粒子 A ⁽¹⁾	50.3	33.1	13.7	0.4	-	0.1	0.8	0.2
コーゼライト 粒子 B ⁽²⁾	50.1	33.2	13.8	0.4	-	0.1	0.9	0.2
コロイダル シリカ ⁽³⁾	98	≤0.1	≤0.1	0.5	-	≤0.1	-	-
コロイダル アルミナ ⁽⁴⁾	≤0.1	99	≤0.1	0.3	-	≤0.1	-	-

注：(1) 気孔率 35%。

(2) 気孔率 65%。

(3) 固形分 50 質量%。

(4) 固形分 30 質量%。

5

各例及び比較例において、セラミックハニカム本体の気孔率及び平均気孔径は、それから切り出した試験片に対して水銀圧入法により測定した。また各セラミックハニカム構造体の熱膨張係数は、室温乃至 800°C の熱膨張係数の平均値である。

10

耐熱衝撃温度の測定方法は、(室温+400°C) の温度に設定した電気炉中に各セラミックハニカム構造体を入れて 80 分間保持し、室温に急冷した後、セラミックハニカム構造体の軸線方向両端面のセル壁にクラックが発生したか否かを目視で観察し、セル壁にクラックが発生しなかった場合には電気炉の温度を 25°C ずつ上昇させて、クラックが発生するまで測定を繰り返すことからなる。耐熱衝撃温度はクラックが発生し始める温度と室温との差である。

15

アイソスタティック強度の測定方法は、社団法人自動車技術会の自動車規格 (JASO) M505-87 に基づき、各セラミックハニカム構造体の軸線方向両端面に厚さ 20 mm のアルミニウム板を当接して両端を密閉するとともに、外周壁層表面に厚さ 2 mm のゴムを密着させた後、圧力容器に入れ、圧力容器内に水を導入して各セラミックハニカム構造体に静水圧を加えることからなる。アイソスタティック強度は、各セラミックハニカム構造体が破壊したときの圧力 (MPa) である。

20

例 1~6

カオリン粉末、タルク粉末、シリカ粉末及びアルミナ粉末を主成分とするコーゼライト生成原料粉末を調製した。原料粉末は、48~52 質量%の
5 SiO_2 、33~37 質量%の Al_2O_3 、及び 12~15 質量%の MgO を主成分とし、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のバインダー、潤滑剤、グラファイト（造孔剤）を含有していた。コーゼライト生成原料粉末を乾式で十分混合した後、規定量の水を添加し、十分な混練を行って可塑化したセラミック坯土を作製した。

10 セラミック坯土から外周壁 3 とセル壁 4 とが一体化したハニカム構造を有する押出成形体を作製し、乾燥及び焼成して、外径 280 mm 及び全長 300 mm のコーゼライトハニカム焼成体を得た。各焼成体のセル壁は 65%の気孔率、20 μm の平均気孔径、0.3 mm の厚さ、1.5 mm のピッチ、及び 10.5×10^{-7} /°C の径方向熱膨張係数を有していた。各コーゼライトハニカム焼成体の外
15 周壁を円筒研削盤を用いて除去することにより、軸線方向凹溝が露出したセラミックハニカム本体 10（外径 265.7 mm、全長 300 mm）を作製した。

100 質量部のコーゼライト粉末 A（平均粒径 10 μm ）に対して固形分基準で 10~15 質量部のコロイダルシリカを配合し、さらにコーゼライト粉末 A とコロイダルシリカの合計 100 質量部に対して 1.2 質量部のメチルセル
20 ロースを配合し、水とともに混練して、粘度 15,000~19,000 cP のコート材を作製した。

ハニカム本体 10 の外周凹溝 14 に上記コート材を塗布した後、表 2 に示す各種の温度の乾燥炉内で熱風乾燥した。その後 450°C まで加熱してメチルセルロースを分解除去し、凹溝 14 と外周壁層 12 が一体化した外径 266.7 mm
25 及び全長 300 mm のセラミックハニカム構造体を得た。コート材の粘度を 15,000~19,000 cP に調整したので、外周壁層 12 は凹溝 14 の隅まで充填されたが、コート材の充填直後に各セラミックハニカム構造体を 70°C~120°C の乾燥炉内で加熱したため、外周壁層 12 に蛇行したひび割れ状の空隙部 21 が発生した。

各セラミックハニカム構造体 1 の外周壁層 12 の空隙部 21 を目視で観察して、各空隙部 21 を直線に近似させてその長さを求め、1つのセラミックハニカム構造体 1 中に存在する空隙部 21 の合計長さを算出した。これから、空隙部 21 の合計長さ／ハニカム構造体 1 の全長を計算した。また各セラミックハニカム構造体 1 の耐熱衝撃温度及びアイソスタティック強度を測定した。結果を表 2 に示す。

表 2

No.	コート材				乾燥条件
	骨材 (100 質量部)	無機バインダー		粘度 (cP)	
		種類	添加量 (質量部)		
例 1	コーゼライト 粒子 A	コロイダル シリカ	10	15,000	70°C 12 時間
例 2	コーゼライト 粒子 A	コロイダル シリカ	10	15,000	80°C 12 時間
例 3	コーゼライト 粒子 A	コロイダル シリカ	10	15,000	100°C 12 時間
例 4	コーゼライト 粒子 A	コロイダル シリカ	10	15,000	110°C 12 時間
例 5	コーゼライト 粒子 A	コロイダル シリカ	10	15,000	120°C 12 時間
例 6	コーゼライト 粒子 A	コロイダル シリカ	15	19,000	120°C 12 時間

表 2 (続き)

No.	外周壁層の空隙部		耐熱衝撃温度 (°C)	アイソスタティ ック強度 (MPa)
	形態 (図 7)	空隙部の合計長さ／ハ ニカム構造体の全長		
例 1	(c)	0.7	500	2.2
例 2	(a)	1.8	550	2.1
例 3	(b)	3.9	575	1.9
例 4	(c)	4.2	575	2.0
例 5	(d)	6.2	600	1.7
例 6	(f)	21.8	625	1.4

- 5 各セラミックハニカム構造体 1 は外周壁層 12 に空隙部 21 を有するの
で、熱衝撃応力が開放され、熱衝撃によるクラックがセル壁 4 に進展するの
が防止された。そのため、各例では耐熱衝撃温度は 550～625°C であった。また

外周壁層 12 が軸線方向凹溝 14 内に充填されているので、アイソスタティック強度は実用上問題ない 1 MPa 超であった。さらに空隙部 21 の合計長さ／ハニカム構造体 1 の全長の比が大きい方が、耐熱衝撃温度が高いことが分かった。空隙部 21 の合計長さがハニカム構造体 1 の全長の 1 倍以上あれば、耐熱衝撃温度が高まることも確認された。

比較例 1 及び 2

例 1 と同様にして作製した外径 265.7 mm 及び全長 300 mm のコーージェライトハニカム焼成体を、外周壁層を形成せずにそのまま比較例 1 のセラミックハニカム構造体とした。また比較例 1 のセラミックハニカム焼成体から外周壁を除去した後、その外周面に 100 質量部のコーージェライト粉末 A（平均粒径 10 μm ）に対して固形分基準で 10 質量部のコロイダルシリカを配合し、さらにコーージェライト粉末 A とコロイダルシリカの合計 100 質量部に対して 1.2 質量部のメチルセルロースを配合した粘度 15,000 cP のコート材を塗布した。その後、40°C の乾燥炉で 24 時間乾燥し、その後 70°C の乾燥炉で 12 時間乾燥させ、さらに 450°C まで加熱して、凹溝 14 と外周壁層 12 が一体化した比較例 2 のセラミックハニカム構造体を得た。各セラミックハニカム構造体に対して例 1 と同様にして耐熱衝撃温度及びアイソスタティック強度の測定を行った。結果を表 3 に示す。

表 3

No.	比較例 1	比較例 2
コート材		
骨材	-	コーゼライト粒子 A 100 質量部
無機バインダー	-	コロイダルシリカ 10 質量部
粘度 (cP)	-	15,000
乾燥条件	-	40°C 24 時間 70°C 12 時間
外周壁層の空隙部	-	なし
耐熱衝撃温度 (°C)	650	400
アイソスタティック強度 (MPa)	-	2.5

外周壁層を形成していない比較例 1 のセラミックハニカム構造体 1 に
はセル壁 4 と外周壁層 12 の熱膨張差の問題はないが、大型であるため、

- 5 650°C を超える熱衝撃を加えると、中心部と表面の温度差による熱応力により、セル壁 4 にクラックが入った。比較例 1 のセラミックハニカム構造体 1 には外周壁層がないので、ゴムを密着できなかったためアイソスタティック強度は求められなかった。また外周壁層が形成されていないハニカム構造体は、実質的に把持部材で金属容器内に保持できないので、触媒担体や微粒子捕集用フィルタとして使用することはできない。

- 比較例 2 では、15,000 cP の粘度のコート材を塗布したので、外周壁層 12 は凹溝 14 の隅まで充填された。しかし、コート材の乾燥温度が最初は 40°C と低温であったため、外周壁層 12 に空隙部が発生しなかった。また比較例 2 のセラミックハニカム構造体 1 は、セル壁 4 と外周壁層 12 が強固に一体化しているために、例 1 のセラミックハニカム構造体より高いアイソスタティック強度を示したが、熱衝撃応力開放部がないため、耐熱衝撃温度は 400°C と低かった。

例 7～11

例1と同様にして、外周に凹溝を有する外径265.7 mm及び全長300 mmのセラミックハニカム本体10を作製した。各セラミックハニカム本体10のセル壁は65%の気孔率、20 μm の平均気孔径、0.3 mmの厚さ、1.5 mmのピッチ、及び $10.5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の径方向熱膨張係数を有していた。

また固形分基準で100質量部のコーゼライト粉末B（平均粒径20 μm ）に対して10質量部のコロイダルシリカを配合し、さらにメチルセルローズ及び水を適量加えて混練し、粘度25,000～67,000 cPのコート材を作製した。

ハニカム本体10の外周にコート材を塗布し、40°Cで24時間乾燥させた後、70°Cで12時間乾燥させた。最初の乾燥温度が低かったため、外周壁層12に空隙部21は発生していない。その後450°Cまで加熱してメチルセルローズを分解除去し、凹溝14と外周壁層12が一体化した外径266.7 mm及び全長300 mmのセラミックハニカム構造体を作製した。

各セラミックハニカム構造体1の耐熱衝撃温度及びアイソスタティック強度を測定した。更にハニカム構造体1の軸線方向切断面において、凹溝14に充填された外周壁層12を観察し、全凹溝14のうち外周壁層12との間に空隙部22を有する凹溝14の個数をカウントした。結果を表4に示す。

表 4

No.	コート材		粘度 (cP)
	骨材 (100 質量部)	無機バインダー (10 質量部)	
例 7	コーゼライト粒子 B	コロイダルシリカ	25,000
例 8	コーゼライト粒子 B	コロイダルシリカ	28,000
例 9	コーゼライト粒子 B	コロイダルシリカ	50,000
例 10	コーゼライト粒子 B	コロイダルシリカ	62,000
例 11	コーゼライト粒子 B	コロイダルシリカ	67,000

表 4 (続き)

No.	乾燥条件	空隙部を有する 凹溝の数(%)	耐熱衝撃温度 (°C)	アイソスタテ ィック強度 (MPa)
例 7	40°C 24 時間 70°C 12 時間	2	475	2.5
例 8	40°C 24 時間 70°C 12 時間	7	525	2.5
例 9	40°C 24 時間 70°C 12 時間	49	575	2.3
例 10	40°C 24 時間 70°C 12 時間	90	600	1.8
例 11	40°C 24 時間 70°C 12 時間	97	600	1.5

- 5 表 4 に示すように、例 7～11 のセラミックハニカム構造体は外周壁層 12 と凹溝 14 の間に空隙部 22 を有するので、熱衝撃応力によるクラックが外周壁層 12 に発生しても、空隙部 22 で熱衝撃応力が開放され、クラックのセル壁 4 への進展を防ぐことができる。このため、凹溝 14 の隅まで外周壁層 12 が充填された比較例 2 のセラミックハニカム構造体 1 に比べて、熱衝撃によるクラックがセル壁 4 にまで進展しにくく、耐熱衝撃温度が高かった。また外周壁層 12 と凹溝 14 の間の空隙部 22 にも係わらず、アイソスタティック強度は実
- 10

用上問題ない 1 MPa 超であった。

空隙部 22 を有する凹溝 14 の割合が大きい方が耐熱衝撃温度が高くなること、及び空隙部 22 を有する凹溝 14 の比率が 5%以上であると、耐熱衝撃温度を高める効果大きいことが分かった。

5

例 12~15

例 1 と同様にして外周に凹溝を有する外径 265.7 mm 及び全長 300 mm のハニカム本体 10 を作製した。各ハニカム本体 10 のセル壁は 65%の気孔率、20 μm の平均気孔径、0.3 mm の厚さ、1.5 mm のピッチ、及び 10.5 × 10⁻⁷/°C の径方向熱膨張係数を有していた。各ハニカム本体 10 の外周壁に、
10 粘度が 52,000 cP である以外は比較例 2 に用いたのと同じコート材を塗布し、表 5 に示すように 70°C 又は 100°C の乾燥炉内で熱風により急熱乾燥した。その後 450°C まで加熱してメチルセルロースを分解除去し、凹溝 13 と外周壁層 12 が一体化された外径 266.7 mm 及び全長 300 mm の例 12 及び 13 のセラミックハニカム構造体を得た。
15

固形分基準で 100 質量部の非晶質シリカ粉末 A（平均粒径 15 μm ）に対して 7 質量部のコロイダルシリカを配合し、さらに非晶質シリカ粉末 A とコロイダルシリカの合計 100 質量部に対して 1.2 質量部のメチルセルロースを配合し、水を加えて混練して得た粘度 45,000 cP のコート材を用いた以外は、例
20 12 及び 13 と同様にして例 14 及び 15 のセラミックハニカム構造体を得た。

例 12~15 のセラミックハニカム構造体 1 に対して、例 1 と同様にして耐熱衝撃温度及びアイソスタティック強度を測定した。結果を表 5 に示す。各セラミックハニカム構造体 1 の空隙部 21 の形態、空隙部 21 の合計長さ／ハニカム構造体の全長、全凹溝のうち外周壁層 12 と凹溝 14 の間に空隙部 22 を有する凹溝の個数の割合は、表 5 に示す通りであった。
25

表 5

No.	コート材				乾燥条件
	骨材 (100 質量部)	無機バインダー		粘度 (cP)	
		種類	添加量 (質量部)		
例 12	コーゼライト 粒子 A	コロイダル シリカ	10	52,000	70°C 12 時間
例 13	コーゼライト 粒子 A	コロイダル シリカ	10	52,000	100°C 12 時間
例 14	非晶質シリカ 粒子 A	コロイダル シリカ	7	45,000	70°C 12 時間
例 15	非晶質シリカ 粒子 A	コロイダル シリカ	7	45,000	100°C 12 時間

表 5 (続き)

No.	空隙部		空隙部を 有する凹 溝の割合 (%)	耐熱衝 撃温度 (°C)	アイソスタテ ィック強度 (MPa)
	形態 (図 7)	空隙部の合計長さ／ハ ニカム構造体の全長			
例 12	(a)	1.9	50	650	1.8
例 13	(b)	4.8	50	650	1.9
例 14	(a)	1.7	42	625	2.0
例 15	(b)	4.2	42	625	2.2

- 5 表 5 に示すように、例 12～15 のセラミックハニカム構造体 1 は外周壁層 12 に空隙部 21 を有し、且つ外周壁層 12 と凹溝 14 の間に空隙部 22 を有するので、これらの空隙部 21, 22 が熱衝撃応力を開放し、熱衝撃によるクラックがセル壁 4 に進展することを防ぐことができる。そのため、例 12～15 のセラミックハニカム構造体 1 は、比較例 2 のセラミックハニカム構造体より高い
- 10 耐熱衝撃温度を有していた。しかも、それぞれ外周壁層 12 内及び外周壁層 12 と凹溝 14 の間に二種類の空隙部（応力開放部）21, 22 を有するので、例 12～15 のセラミックハニカム構造体は例 1～6 及び 7～11 のハニカム構造体より耐

耐熱衝撃温度が高かった。アイソスタティック強度については、軸線方向凹溝 14 にコート材を塗布してなる外周壁層 12 を有するので、実用上問題ない 1 MPa 超であった。

5 例 16～19

- 例 1 と同様にして得られたコーゼライトハニカム焼成体（セル壁は 65%の気孔率、20 μm の平均気孔径、0.3 mm の厚さ、1.5 mm のピッチ、及び $10.5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の径方向熱膨張係数を有していた。）の外周壁を円筒研削盤を用いて除去し、外周に凹溝を有する外径 264.7 mm 及び全長 300 mm のハニカム本体 A を作製した。各ハニカム本体 A の外周面に、表 6 に示す配合比の塗布可能なペースト状コート材（有機バインダー及び水を加えて混練）を約 1 mm の乾燥厚さに塗布し、乾燥して、外径 266.7 mm 及び全長 300 mm のセラミックハニカム構造体 1 を得た。

- George Fischer 社製の Core Hardness Tester の Type PKH を二回転させてセラミックハニカム構造体 1 の外周壁層 12 に引っかかり傷をつけ、傷深さを非接触三次元測定器クイックビジョン（株式会社ミットヨ製）で測定することにより、各セラミックハニカム構造体 1 の外周壁層 12 の引掻き傷深さ（表面硬度の目安）を測定した。また各例の 3 個のセラミックハニカム構造体 1 に対して耐熱衝撃温度を測定した。さらに外周壁層 12 から試験片を切り出し、40°C から 800°C までの平均熱膨張係数を測定した。結果を表 6 に示す。

- 各セラミックハニカム構造体 1 の外周壁層 12 は非晶質シリカ粒子 A とコロイダルシリカからなるので、外周壁層 12 の引掻き傷深さは実用上問題ない 0.45 mm 以下であり、また外周壁層 12 の熱膨張係数がセル壁 4 の径方向の熱膨張係数（ $10.5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ）より小さいため、耐熱衝撃温度は実用上問題ない 550°C 以上であった。

例 20～23

例 16～19 と同じハニカム本体 A の外周面に、表 6 に示す配合比とした以外例 16～19 と同様にして得られたコート材を約 1 mm の乾燥厚さに塗布

し、乾燥し、更に 850°C で 2 時間焼成して、外径 266.7 mm 及び全長 300 mm のセラミックハニカム構造体 1 を得た。

各セラミックハニカム構造体 1 に対し、例 16 と同様にして外周壁層 12 の引掻き傷深さ、熱膨張係数及び耐熱衝撃温度を測定した。結果を表 6 に示す。例 20~23 の外周壁層 12 はいずれも非晶質シリカ粒子 B 及びコロイダルシリカからなるので、表面硬度（引掻き傷深さ）は実用上問題ない 0.45 mm 以下であり、また外周壁層 12 の熱膨張係数がセル壁 4 の径方向の熱膨張係数 ($10.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$) より小さいため、耐熱衝撃温度は実用上問題ない 550°C 以上であった。

例 24~27

例 16 と同様にして得た外径 290 mm 及び全長 320 mm のハニカム成形体を乾燥後、外周壁及び両端部を旋盤により除去してから焼成することにより、外周に凹溝を有する外径 264.7 mm 及び全長 300 mm のハニカム本体 B を作製した。各ハニカム本体 B に例 16~19 と同様にしてコート材を塗布し、セラミックハニカム構造体 1 を得た。

各セラミックハニカム構造体 1 に対し、例 16 と同様に外周壁層 12 の引掻き傷深さ、熱膨張係数及び耐熱衝撃温度を測定した。結果を表 6 に示す。例 24~27 は外周壁 3 の除去を焼成前に行った以外例 16~19 と同じであり、そのセラミックハニカム構造体 1 の外周壁層 12 の引掻き傷深さは実用上問題ない 0.45 mm 以下であった。また例 24~27 のセラミックハニカム構造体 1 の外周壁層 12 の熱膨張係数はセル壁 4 の径方向の熱膨張係数 ($10.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$) より小さいため、耐熱衝撃温度は実用上問題ない 550°C 以上であった。

例 28 及び 29

例 16 と同様にして、外径 264.7 mm 及び全長 300 mm のハニカム本体 A を作製した。各ハニカム本体 A に、表 6 に示す配合比のコート材を塗布した以外例 16~19 と同様にして、外径 266.7 mm 及び全長 300 mm のセラミックハニカム構造体 1 を得た。

各セラミックハニカム構造体 1 に対し、例 16 と同様にして外周壁層 12 の引抜き傷深さ、熱膨張係数及び耐熱衝撃温度を測定した。結果を表 6 に示す。

例 28 のコート材は 90 質量%の非晶質シリカ粒子 A と 10 質量%の石英との混合粒子 100 質量部とコロイダルシリカ 7 質量部により構成され、例 29 のコート

- 5 ト材は 100 質量部の非晶質シリカ粒子 A と 7 質量部のコロイダルアルミナにより構成されていた。そのため、いずれのセラミックハニカム構造体 1 においても、外周壁層 12 の引抜き傷深さは実用上問題ない 0.45 mm 以下であり、また外周壁層 12 の熱膨張係数はセル壁 4 の径方向の熱膨張係数 $10.5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ より小さいため、耐熱衝撃温度は実用上問題ない 550°C 以上であった。

10

比較例 3

例 16 と同様にして外周壁 3 とセル壁 4 とが一体化したハニカム構造体を得た後、外周壁を除去することなく、乾燥及び焼成を行い、外径 280 mm 及び全長 300 mm のハニカム本体 C を得た。このセラミックハニカム本体 C

- 15 のセル壁は 65%の気孔率、20 μm の平均気孔径、0.3 mm の厚さ、1.5 mm のピッチ、及び $10.5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の径方向熱膨張係数を有していた。このセラミックハニカム本体 C に対し、例 16 と同様に、外周壁 3 の引抜き傷深さ、熱膨張係数及び耐熱衝撃温度を測定した。結果を表 6 に示す。このセラミックハニカム構造体の外周壁 3 とセル壁 4 は一体化されているので、外周壁 3 の引抜き傷
- 20 深さは実用上問題ない 0.45 mm 以下であった。しかし、外周壁 3 の熱膨張係数がセル壁 4 の径方向の熱膨張係数 ($10.5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$) より大きいため、耐熱衝撃温度は 550°C 未満であった。

表 6

No.	コート材の配合比(質量基準)						
	非晶質シリカ A ⁽¹⁾	非晶質シリカ B ⁽²⁾	石英 ⁽³⁾	コーゼライト A ⁽⁴⁾	コーゼライト B ⁽⁵⁾	コロイダルシリカ ⁽⁶⁾	コロイダルアルミナ ⁽⁶⁾
例 16	100	-	-	-	-	2.5	-
例 17	100	-	-	-	-	7	-
例 18	100	-	-	-	-	14	-
例 19	100	-	-	-	-	30	-
例 20	-	100	-	-	-	2.5	-
例 21	-	100	-	-	-	7	-
例 22	-	100	-	-	-	14	-
例 23	-	100	-	-	-	30	-
例 24	100	-	-	-	-	2.5	-
例 25	100	-	-	-	-	7	-
例 26	100	-	-	-	-	14	-
例 27	100	-	-	-	-	30	-
例 28	90	-	10	-	-	7	-
例 29	100	-	-	-	-	-	7
比較例 3	-	-	-	-	-	-	-

注：(1) 表 1 に示す化学組成を有し、平均粒子径 14.1 μm 。

(2) 表 1 に示す化学組成を有し、平均粒子径 30.1 μm 。

(3) 表 1 に示す化学組成を有し、平均粒子径 15.1 μm 。

(4) 表 1 に示す化学組成を有し、平均粒子径 15 μm 。

(5) 表 1 に示す化学組成を有し、平均粒子径 12 μm 。

(6) 固形分基準の配合比。

表 6 (続き)

No.	ハニカム 本体	外周壁層又は外周壁の物性		ハニカム構造体 の耐熱衝撃温度 (°C)
		引掻き傷深さ (mm)	熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	
例 16	A	0.44	4.0	650
例 17	A	0.11	4.1	600
例 18	A	0.02	5.1	575
例 19	A	0.01	6.1	575
例 20	A	0.39	4.0	625
例 21	A	0.10	4.5	600
例 22	A	0.02	5.3	575
例 23	A	0.01	6.3	575
例 24	B	0.43	4.0	650
例 25	B	0.12	4.2	600
例 26	B	0.03	5.2	575
例 27	B	0.01	6.2	575
例 28	A	0.10	5.5	575
例 29	A	0.12	5.8	575
比較例 3	C	0.11	12.0	475

例 30

- 5 例 1 と同様にして外周壁 3 とセル壁 4 とが一体化したハニカム構造を有する成形体を得た。この成形体を誘電乾燥炉内で乾燥させた。乾燥した成形体を旋盤上の加工治具により把持して 260 rpm で回転させ、超硬バイトで外周

壁の変形部分（3セル分の深さ）を、切り込み5 mm及び送り1.0 mm/秒の条件で除去し、外周に凹溝が露出したハニカム本体10を作製した。

このハニカム本体10の一方の開口端をハニカム構造の焼成台に当接させて焼成炉に入れ、5°C/時間の昇温速度で室温から500°Cまで昇温し、

20°C/時間の昇温速度で500°Cから1425°Cまで昇温して、最高温度で10時間保持した。焼成後徐々に冷却し、外径264.7~265.7 mm及び長さ300 mmのハニカム焼成体を得た。このハニカム焼成体のセル壁は65%の気孔率、20 μm の平均気孔径、0.3 mmの厚さ、1.5 mmのピッチ、及び $10.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の径方向熱膨張係数を有していた。

このハニカム焼成体10を、図12に示す一對の挟持部材51, 51で挟み、外径が266.7 mmとなるようにペースト状のコート材（100質量部のコーゼライト粒子（平均粒径10 μm ）及び固形分基準で7質量部のコロイダルシリカに有機バインダー及び水を配合）をハニカム焼成体10の外周面に塗布した後、120°Cで2時間乾燥させ、次いで850°Cで2時間焼成した。得られたハニカム構造体の外周壁層12の厚さは0.5~1.5 mmであった（図13(a)参照）。

例1と同様にしてハニカム構造体1のアイソスタティック強度の測定を行った。アイソスタティック強度が1.0 MPa以上1.5 MPa未満の場合は○とし、1.5 MPa以上の場合は◎とし、1.0 MPa未満の場合は×とした。なおアイソスタティック強度が1.0 MPa以上の場合は合格であり、1.0 MPa未満は不合格であった。また例1と同様にしてセラミックハニカム構造体1の耐熱衝撃温度を測定した。耐熱衝撃温度差が500°C以上の場合は○とし、550°C以上の場合は◎とし、500°C未満の場合は×とした。なお耐熱衝撃温度が500°C以上の場合は合格であり、500°C未満の場合は不合格であった。結果を表7に示す。

例 31

例30と同様にして外周壁を除去したハニカム本体10を作製した。ハニカム本体と同じコーゼライト生成原料粉末100質量部に0.5質量部のメチルセルロースを添加し、さらに分散剤及び水を加えて、塗布可能なペースト状

のコート材を得た。このハニカム本体 10 を図 12 に示す一对の挟持部材 51, 51 で挟み込み、焼成後の厚さが約 1.6 mm となるようにコート材を塗布し、外周壁層 12 を形成した。

- 5 一方の開口端部が当接するように外周壁層 12 を形成したハニカム本体 10 をハニカム構造の焼成台上に載置して、ハニカム本体 10 を焼成炉に入れ、例 30 と同じ条件で焼成し、外径 266.7~267.7 mm 及び長さ 300 mm のハニカム焼成体を得た。焼成時の寸法変化により外径が 266.7~267.7 mm となったため、外径の大きい箇所を除去して外径を 266.7 mm とした。外周壁層 10 の厚さは 0.6~1.6 mm であった(図 13(b) の工程図を参照)。得られたハニカム構造体 1 のアイソスタティック強度及び耐熱衝撃温度を例 30 と同様に測定した。
- 10 結果を表 7 に示す。

例 32

- 例 30 と同様にしてハニカム構造を有する成形体を作製した。成形体の外周壁 3 には成形体の自重により変形した部分があった。誘電乾燥炉内で乾燥した後、一方の開口端部が当接するように成形体をハニカム構造の焼成台上に載置させて焼成炉に入れ、例 30 と同じ条件で焼成し、外径 274.7 mm 及び長さ 300 mm のハニカム焼成体を得た。外周壁 3 の変形の影響によりクラックが発生したハニカム焼成体が多かった。このハニカム焼成体のセル壁は 65% の気孔率、20 μm の平均気孔径、0.3 mm の厚さ、1.5 mm のピッチ、及び 10.5×10^{-7} $^{\circ}\text{C}$ の径方向熱膨張係数を有していた。
- 20 $^{\circ}\text{C}$ の径方向熱膨張係数を有していた。

- 焼成工程でクラックが発生しなかったハニカム焼成体を外周研削盤に取り付け、外周壁 3 とその近傍のセル壁 4 を約 4.5 mm (3 セル分) の深さまで研削し、外周に凹溝を有する外径 265.7 mm のハニカム本体 10 を得た。研削に使用したダイヤモンド砥石の周速は 2,000 m/分、送り速度は 0.5 mm/分であった。外周壁 3 を除去する際にセル壁 4 の一部にカケが発生した。外周壁 3 を除去したハニカム本体 10 の外周面に 0.8~1.2 mm の厚さに例 30 と同じコート材を塗布した後、120 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間乾燥させ、次いで 850 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間焼成した。得られたハニカム構造体 1 のアイソスタティック強度及び耐熱衝撃
- 25

温度を例 30 と同様に測定した。結果を表 7 に示す。

例 33

焼成時に 50 mm 長くなるようにした以外は例 30 と同様にして、外周

- 5 壁を除去したハニカム成形体を作製した。一方の開口端が当接するようにこのハニカム成形体をハニカム構造の焼成台に載置して焼成炉に入れ、例 30 と同じ条件で焼成した。得られた外径 264.7~265.7 mm 及び長さ 350 mm のハニカム焼成体を焼成台との当接面から 50 mm の位置で切断し、外径 265.5~265.9 mm 及び長さ 300 mm のハニカム本体 10 を得た。このハニカム本体 10
- 10 のセル壁は 65%の気孔率、20 μm の平均気孔径、0.3 mm の厚さ、1.5 mm のピッチ、及び $10.5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の径方向熱膨張係数を有していた。

このハニカム本体 10 の外周面に外径が 266.7 mm となるよう例 30 と同じコート材を塗布した後、120°C で 2 時間乾燥させ、次いで 850°C で 2 時間焼成した。得られた外周壁層 12 の厚さは 0.8~1.2 mm であった。得られた

- 15 ハニカム構造体 1 のアイソスタティック強度及び耐熱衝撃温度を例 30 と同様に測定した。結果を表 7 に示す。

例 34

図 11(a)に示すように、焼成による寸法変化に基づいて乾燥成形体の外

- 20 径を決定した以外は例 30 と同様にして、外周壁を除去したハニカム本体 45 を作製した。一方の開口端が当接するようにハニカム本体 45 をハニカム構造の焼成台 40 に載置して焼成炉に入れ、例 30 と同じ条件で外径 265.4~265.9 mm 及び長さ 300 mm のハニカム本体 10 を得た。このハニカム本体 10 のセル壁は 65%の気孔率、20 μm の平均気孔径、0.3 mm の厚さ、1.5 mm のピッチ、及
- 25 び $10.5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の径方向熱膨張係数を有していた。

ハニカム本体 10 の外周面に、100 質量部のコーゼライト粒子及び 5 質量部のコロイダルシリカを含有する以外は例 30 と同じコート材を外径が 266.7 mm となるよう塗布した後、120°C で 2 時間乾燥させ、次いで 850°C で 2 時間焼成した。得られた外周壁層 12 の厚さは 0.8~1.2 mm であった。得ら

れたハニカム構造体 1 のアイソスタティック強度及び耐熱衝撃温度を例 30 と同様に測定した。結果を表 7 に示す。

例 35

- 5 例 30 と同様に得られた外周壁を除去したハニカム構造を有する乾燥体を、例 30 と同様に焼成し、外径 264.7~265.7 mm 及び長さ 300 mm のハニカム焼成体を得た。このハニカム焼成体のセル壁は 62% の気孔率、20 μm の平均気孔径、0.3 mm の厚さ、1.5 mm のピッチ、及び $10.5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の径方向熱膨張係数を有していた。
- 10 100 質量部の非晶質シリカ骨材（平均粒径 14 μm ）及び 7 質量部のコロイダルシリカを含有する以外例 30 と同じコート材を、一對の挟持部材 51, 51 で挟んだハニカム本体 10 の外周面に外径が 266.7 mm となるよう塗布した後、120°C で 2 時間乾燥させ、次いで 850°C で 2 時間焼成した。得られた外周壁層 12 の厚さは 0.5~1.5 mm であった。得られたハニカム構造体 1 のアイ
- 15 ソスタティック強度及び耐熱衝撃温度を例 30 と同様に測定した。結果を表 7 に示す。

表 7

No.	外周壁層の厚さ (mm)	アイソスタティック強度	耐熱衝撃温度
例 30	0.5~1.5	○	○
例 31	0.6~1.6	◎	○
例 32	0.8~1.2	×	○
例 33	0.8~1.2	○	◎
例 34	0.8~1.2	○	◎
例 35	0.5~1.5	○	○

表 7 から、本発明の方法によりアイソスタティック強度及び耐熱衝撃性に優れたハニカム構造体を得られることが分かる。また外周壁層の厚さの不均一さが小さい例 33 及び 34 のハニカム構造体は、特に耐熱衝撃性に優れていることが分かる。

以上本発明の実施態様を詳細に説明したが、特に断りがない限り各実施態様の特徴は他の実施態様にも適用可能である。従って、例えば、外周壁層及び／又は外周壁層と前記凹溝との間の少なくとも一部に応力開放部を有するか否かに係わらず、また外周壁層の熱膨張係数がセラミックハニカム本体のセル壁の径方向熱膨張係数より小さいか否かに係わらず、外周壁の除去は、セラミックハニカム成形体を焼成した後に行うだけでなく、焼成前に行っても良い。

セラミックハニカム本体の軸線方向凹溝を外周壁層が覆うセラミックハニカム構造体において、外周壁層及び／又は外周壁層と前記凹溝との間の少なくとも一部に応力開放部を有することにより、耐衝撃応力が応力開放部で開放され、セル壁にクラック進展することがない。そのため、セル壁の脱落により排気ガス浄化及び微粒子捕集の性能が低下するのを防ぐことができる。

またセラミックハニカム構造体の外周壁層を、非晶質シリカ粒子と非晶質酸化物マトリックスで構成することにより、外周壁層の熱膨張係数をセル壁の径方向の熱膨張係数より小さくでき、もって耐熱衝撃性を向上させること

ができる。このような特徴を有するセラミックハニカム構造体は、排気ガス浄化用の触媒コンバータや微粒捕集用フィルタに適している。特に熱衝撃に伴うクラックが発生しにくいので、排気ガス浄化用の触媒コンバータに好適である。

請求の範囲

1. 外周の軸線方向凹溝と、前記凹溝の内側で多数の流通孔を形成するセル壁とを有するセラミックハニカム本体と、前記凹溝を覆う外周壁層とを有するセラミックハニカム構造体において、前記外周壁層及び／又は前記外周壁層と前記凹溝との間の少なくとも一部に応力開放部を有することを特徴とするセラミックハニカム構造体。
2. 請求項 1 に記載のセラミックハニカム構造体において、前記応力開放部が外面に開口するように前記外周壁層に形成された空隙部であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。
3. 請求項 2 に記載のセラミックハニカム構造体において、前記空隙部の合計長さが前記セラミックハニカム構造体全長の 1 倍以上であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。
4. 請求項 2 又は 3 に記載のセラミックハニカム構造体において、前記外周壁層に形成された空隙部がスリット状であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。
5. 請求項 2～4 のいずれかに記載のセラミックハニカム構造体において、前記外周壁層に形成された空隙部が前記外周壁層のひび割れからなることを特徴とするセラミックハニカム構造体。
6. 請求項 1 に記載のセラミックハニカム構造体において、前記応力開放部が前記外周壁層と前記凹溝の間に形成された空隙部であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。
7. 請求項 6 に記載のセラミックハニカム構造体において、前記外周壁層と前記凹溝の間に形成された前記空隙部を有する凹溝の数が全凹溝の 5% 以上であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。
8. 外周の軸線方向凹溝と、前記凹溝の内側で多数の流通孔を形成するセル壁とを有するセラミックハニカム本体と、前記凹溝を覆う外周壁層とを有するセラミックハニカム構造体において、前記外周壁層の熱膨張係数が前記セル壁の径方向の熱膨張係数より小さいことを特徴とするセラミックハニカム構造

体。

9. 請求項 8 に記載のセラミックハニカム構造体において、前記外周壁層及び／又は前記外周壁層と前記凹溝との間の少なくとも一部に応力開放部を有することを特徴とするセラミックハニカム構造体。

5 10. 請求項 9 に記載のセラミックハニカム構造体において、前記応力開放部が外面に開口するように前記外周壁層に形成された空隙部であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。

10 11. 請求項 10 に記載のセラミックハニカム構造体において、前記空隙部の合計長さが前記セラミックハニカム構造体全長の 1 倍以上であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。

12. 請求項 10 又は 11 に記載のセラミックハニカム構造体において、前記外周壁層に形成された空隙部がスリット状であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。

15 13. 請求項 10～12 のいずれかに記載のセラミックハニカム構造体において、前記外周壁層に形成された空隙部が前記外周壁層のひび割れからなることを特徴とするセラミックハニカム構造体。

14. 請求項 9 に記載のセラミックハニカム構造体において、前記応力開放部が前記外周壁層と前記凹溝の間に形成された空隙部であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。

20 15. 請求項 14 に記載のセラミックハニカム構造体において、前記外周壁層と前記凹溝の間に形成された前記空隙部を有する凹溝の数が全凹溝の 5% 以上であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。

25 16. 外周の軸線方向凹溝と、前記凹溝の内側で多数の流通孔を形成するセル壁とを有するセラミックハニカム本体と、前記凹溝を覆う外周壁層とを有するセラミックハニカム構造体において、前記セラミックハニカム本体は焼成前に外周壁が除去されていることを特徴とするセラミックハニカム構造体。

17. 請求項 1～16 のいずれかに記載のセラミックハニカム構造体において、前記セラミックハニカム本体の焼成前又は焼成後に前記外周壁層が形成されていることを特徴とするセラミックハニカム構造体。

18. 請求項 17 に記載のセラミックハニカム構造体において、アイソスタティック強度が 1.5 MPa 以上であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。
19. 請求項 1~18 のいずれかに記載のセラミックハニカム構造体において、
- 5 前記セル壁が 50~80% の気孔率及び 10~50 μm の平均気孔径を有することを特徴とするセラミックハニカム構造体。
20. 外周の軸線方向凹溝と、前記凹溝の内側で多数の流通孔を形成するセル壁とを有するセラミックハニカム本体と、前記凹溝を覆う外周壁層とを有するセラミックハニカム構造体において、前記外周壁層が非晶質シリカ粒子及び
- 10 非晶質酸化物マトリックスを含有する混合物からなることを特徴とするセラミックハニカム構造体。
21. 請求項 20 に記載のセラミックハニカム構造体において、前記非晶質酸化物マトリックスがコロイダルシリカ及び／又はコロイダルアルミナからなることを特徴とするセラミックハニカム構造体。
- 15 22. 請求項 20 又は 21 に記載のセラミックハニカム構造体において、前記外周壁層が 100 質量部の非晶質シリカ粒子と 2~35 質量部の非晶質酸化物マトリックスとを含有する組成を有することを特徴とするセラミックハニカム構造体。
23. 外周の軸線方向凹溝と、前記凹溝の内側で多数の流通孔を形成するセル壁とを有するセラミックハニカム本体と、前記凹溝を覆う外周壁層とを有するセラミックハニカム構造体を製造する方法において、セラミック坯土の押出成形及び乾燥によりセラミックハニカム成形体を作製した後、前記セラミックハニカム成形体の外周壁を除去してセラミックハニカム本体を作製し、前記セラミックハニカム本体の焼成前又は焼成後に前記セラミックハニカム本体に前
- 25 記外周壁層を形成することを特徴とする方法。
24. 請求項 23 に記載の方法において、一方の開口端部が当接するように前記セラミックハニカム成形体を焼成台上に載置した状態で前記成形体を焼成し、次いで前記焼成台上に近接した成形体部分を切断することを特徴とする方法。
25. 請求項 24 に記載の方法において、焼成による寸法変化の予測値に従

って前記焼成台に近接する成形体部分における前記外周壁を除去することを特徴とする方法。

26. 請求項 23～25 のいずれかに記載の方法において、前記セラミックハニカム本体をコーゼライトにより形成するとともに、前記外周壁層を固形分
5 基準で 100 質量部の非晶質シリカ粒子及び 2～35 質量部のコロイダルシリカ及び／又はコロイダルアルミナを含有するコート材により形成することを特徴とするセラミックハニカム構造体の製造方法。
27. セラミックハニカム構造体の外周壁層を形成するためのコート材であって、固形分基準で 100 質量部の非晶質シリカ粒子及び 2～35 質量部のコロイ
10 ダルシリカ及び／又はコロイダルアルミナを含有することを特徴とするコート材。

図1(a)

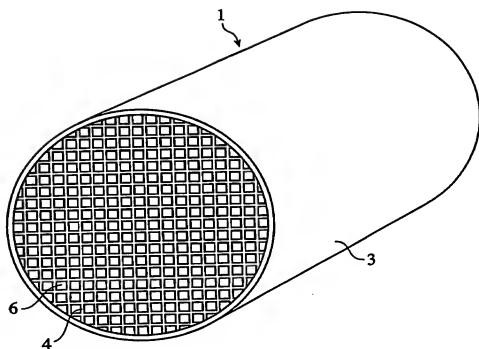


図1(b)

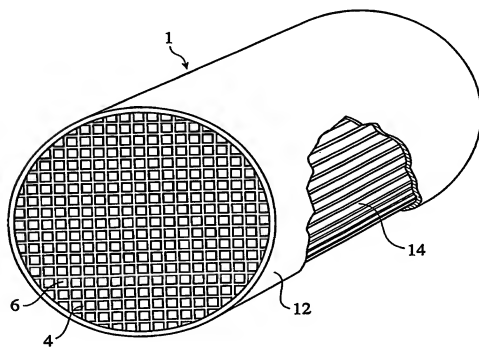


図6

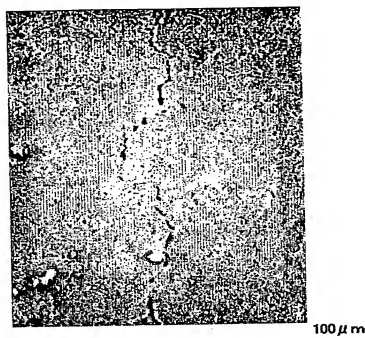


図7(a)

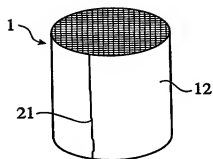


図7(b)

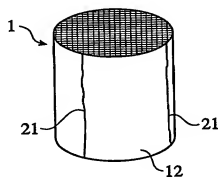


図7(c)

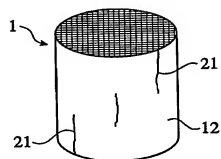


図7(d)

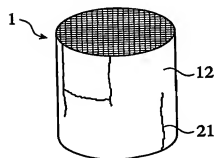


図7(e)

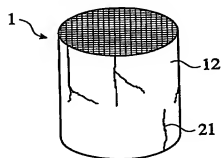


図7(f)

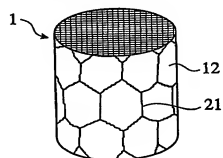


図8

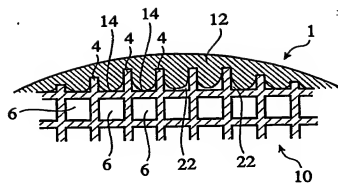


図9

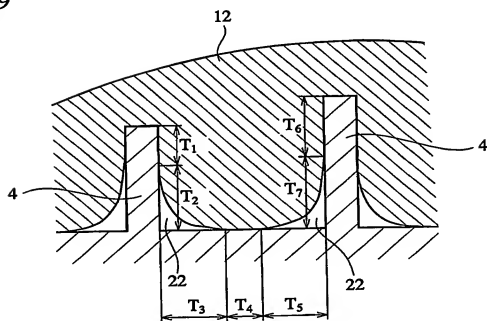


図 10(a)

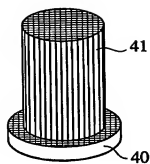


図 10(b)

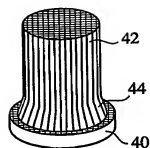


図 10(c)

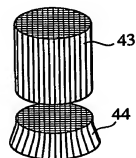


図 11(a)

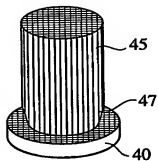


図 11(b)

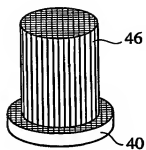


図12(a)

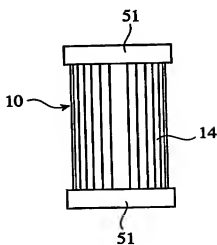


図12(b)

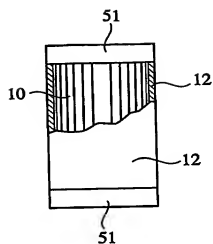


図13(a)

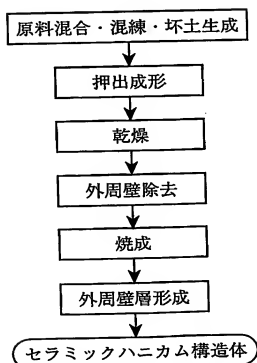
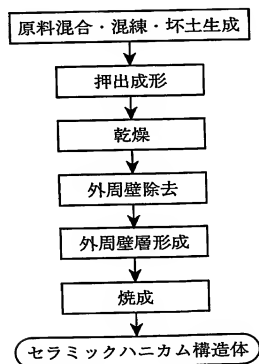


図13(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/07686

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J35/04, B01D53/86, B28B11/12, F01N3/28, C04B41/87,
B01D39/20, B01D46/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74, B01D39/00-41/04, B01D46/00-46/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 554104 A2 (NGK INSULATORS, LTD.),	1, 2, 5, 17-19
Y	04 August, 1993 (04.08.93),	3, 4, 8-13,
A	Claims 1, 3, 8, 14, 15; table 3; page 11,	20-22, 27
	lines 10 to 12	6, 7, 14, 15
	& JP 5-269388 A	
	Claims 1, 3, 4, 9, 10; table 3; Par. No. [0037]	
	& US 5629067 A	
Y	JP 2001-46886 A (Denso Corp.),	3, 4, 11, 12
	20 February, 2001 (20.02.01),	
	Claim 1; Par. No. [0007]	
	(Family: none)	
Y	JP 56-129044 A (NGK INSULATORS, LTD.),	8-13, 20-22,
	08 October, 1981 (08.10.81),	27
	Claim 3; example 2	
	(Family: none)	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

"A" Special categories of cited documents:
document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"B" earlier document but published on or after the international filing
date
"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 October, 2003 (07.10.03)

Date of mailing of the international search report
21 October, 2003 (21.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07686

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-347364 A (Kabushiki Kaisha Koransha), 18 December, 2001 (18.12.01), Par. Nos. [0011], [0017] (Family: none)	20-22, 27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/07686**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1-15, 17-22 and 27 relate to ceramic honeycomb structure wherein a stress release zone is provided at the outer peripheral wall layer or interstices of outer peripheral wall layer and recessed grooves, or a ceramic honeycomb structure wherein the thermal expansion coefficient of the outer peripheral wall layer is lower than the longitudinal thermal expansion coefficient of the cell walls.

Claims 16 and 23-26 relate to a ceramic honeycomb structure having the outer peripheral wall removed therefrom before firing and a process for producing the same.

These cannot be recognized as constituting one invention or a group of inventions linked so as to form a single general inventive concept.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-15, 17-22 and 27.

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ B01J35/04, B01D53/86, B28B11/12, F01N3/28
C04B41/87, B01D39/20, B01D46/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ B01J21/00-38/74, B01D39/00-41/04
B01D46/00-46/54

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 554104 A2 (NGK INSULATORS, LTD.) 1993.08.04, 請求項1, 請求項3, 請求項8,	1,2,5,17-19
Y	請求項14, 請求項15, TABLE 3, 第11頁第10-12行 & JP 5-269388 A, 請求項1, 請求項3, 請求項4,	3,4,8-13,20-22,27
A	請求項9, 請求項10, [表3], [0037] & US 5629067 A	6,7,14,15
Y	JP 2001-46886 A (株式会社デンソー) 2001.02.20, 請求項1, [0007] (ファミリーなし)	3,4,11,12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.10.03

国際調査報告の発送日

21.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増山 淳子

4G

3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 56-129044 A (日本碍子株式会社) 1981. 10. 08, 請求項3, 実施例2 (ファミリーなし)	8-13,20-22,27
Y	JP 2001-347364 A (株式会社香蘭社) 2001. 12. 18, 【0011】, 【0017】 (ファミリーなし)	20-22,27

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲 1-15, 17-22, 27は、外周壁層や、外周壁層と凹溝との間に応力開放部を有するセラミックハニカム構造体、又は外周壁層の熱膨張係数がセル壁の径方向の熱膨張係数より小さいセラミックハニカム構造体に関するものである。

請求の範囲 16, 23-26は、焼成前に外周壁が除去されているセラミックハニカム構造体及びその製造方法に関するものである。

これらは、一の発明であるとも、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であるとも認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲 1-15, 17-22, 27

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。